

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05804737 **Image available**
ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

PUB. NO.: 10 -087837 [JP 10087837 A]
PUBLISHED: April 07, 1998 (19980407)
INVENTOR(s): SAKATA KAZUYA
 OKADA YASUO
 HATA MASAACKI
APPLICANT(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD [000588] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 08-240420 [JP 96240420]
FILED: September 11, 1996 (19960911)
INTL CLASS: [6] C08G-081/00; G03G-009/08; G03G-009/087
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);
 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer containing a specified gel component and being useful to obtain an electrophotographic toner by reacting a specified carboxylic vinyl resin with a glycidyl-containing vinyl resin.

SOLUTION: This polymer is obtained by reacting a carboxyl-containing vinyl resin based on a copolymer of at least one carboxyl-containing vinyl monomer selected among carboxyl-containing vinyl monomers represented by formulas I to V (wherein R(sub 0) is H or a 1-10C alkyl) with another vinyl monomer with a copolymer of a vinyl monomer represented by the formula VI with another vinyl monomer, has a molecular weight distribution having the first peak in the region of a molecular weight of 1,000-30,000 and the second peak in the region of a molecular weight of 150,000-600,000 when its tetrahydrofuran solubles are analyzed by GPC, contains 1-30wt.%, based on the total weight, gel and has a glass transition temperature of 45-75 deg.C.

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

14286087

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 10087837 A2 980407 <No. of Patents: 001>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 10087837	A2	980407	JP 96240420	A	960911 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 96240420 A 960911

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 10087837 A2 980407

ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER (English)

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEMICAL IND

Author (Inventor): SAKATA KAZUYA; OKADA YASUO; HATA MASAAKI

Priority (No,Kind,Date): JP 96240420 A 960911

Applic (No,Kind,Date): JP 96240420 A 960911

IPC: * C08G-081/00; G03G-009/08; G03G-009/087

CA Abstract No: * 128(25)315077W; 128(25)315077W

Language of Document: Japanese

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87837

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 81/00

C 0 8 G 81/00

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

9/087

3 2 1

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平8-240420

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月11日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 坂田 一也

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岡田 康雄

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 秦 正昭

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

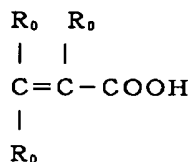
(57) 【要約】

【目的】 架橋樹脂を結着剤として用いることにより、トナー特性に優れたトナーを提供する。

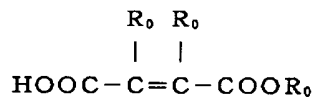
【解決手段】 グリシジル基含有ビニル樹脂を架橋剤とし、COOH基含有ビニル樹脂より構成される樹脂組成物を結着剤とするトナーである。結着剤のゲル分が1～30%含有され、T_gが45～75℃であり、結着剤のTHF可溶分のGPCによる分子量分布において分子量1,000～30,000の領域に第一ピークを少なくとも1つ有し、かつ分子量150,000～600,000の領域に第二ピークを有し、さらに第1ピーク領域面積と第2ピーク領域面積比が60/40～95/5である。又結着剤は少なくとも着色剤と混合される前又は、混合される際に平均0.1～1.5mmに粉碎されたものである。

【特許請求の範囲】

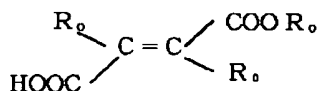
【請求項1】 下記一般式(A-1)〔化1〕で表される不飽和カルボン酸、下記一般式(A-2)〔化1〕、(A-3)〔化1〕、(A-4)〔化1〕または(A-5)〔化1〕で表される不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物及びそれらのモノエステルよりなる群より選ばれた少なくとも1種の1以上のCOOH基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との共重合体を主体としてなるCOOH含有ビニル樹脂(A)と、一般式(B)〔化2〕で表されるグリシジル基を有するビニル単量体と当該他のビニル単量体との共重合体を主体としてなる



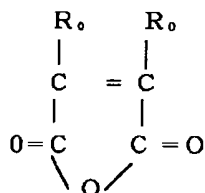
(A-1)



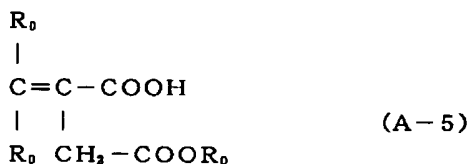
(A-2)



(A-3)



(A-4)



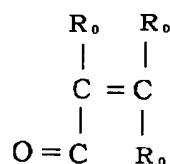
(A-5)

(式中、 R_0 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【化2】

グリシジル基含有ビニル樹脂(B)とを反応して得られる重合体であって、当該重合体のテトラヒドロフラン(THF)可溶分のGPC(ゲルパーミューエーションクロマトグラフ)による分子量分布において、分子量が1,000～30,000の領域に第1ピークを少なくとも1つを有し、かつ分子量が150,000～600,000の領域に第2ピークを有し、その総量中に1～30%のゲル分を含み、かつ、そのガラス転移温度が45～75℃であることを特徴とする重合体。

【化1】



(B)

(式中、 R_0 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 THF可溶分のGPCによる分子量分布において、第1ピークと第2ピークの間にある極小値を境に、第1ピーク領域面積、第2ピーク領域面積とし、第1ピーク領域面積と第2ピーク領域面積比が60/40～95/5である請求項1記載の重合体。

【請求項3】 上記のグリシジル基含有ビニル樹脂(B)の重量平均分子量が3,000~40,000で、かつ、当該グリシジル基含有ビニル樹脂(B)の総量100g中に、0.005~0.1モルのエポキシ基を有する請求項1記載の重合体。

【請求項4】 上記のCOOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基の含有量が、酸価として1.0~30KOHmg/gであることを特徴とする請求項1記載の重合体。

【請求項5】 上記のCOOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1モル当たり、グリシジル基として0.01~1.0モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を配合してなる請求項1記載の重合体。

【請求項6】 請求項1~5記載の重合体を結着剤として含み、かつ、総量中に50重量%以上の当該重合体を含む電子写真用トナー。

【請求項7】 上記の結着剤の平均粒径が0.1~1.5mmに粉碎して混合されてなる請求項6記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに於ける、静電荷像を現像するための電子写真用トナーに関する。さらに詳しくは高速複写機に対応でき、しかも高解像度、高画質でかつ粉碎性に優れた電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、感光体上に形成したトナー画像を記録紙に転写する(Plain Paper Copy法)PPC複写機やプリンターに於ける電子写真用法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱定着する方法が行われている。この方法は、加熱加圧下で定着が行うので迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従って定着効率が非常に良い。しかしながら、この熱ロール法に於いては熱効率が良い反面、熱ロール表面とトナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被定着シートにこれが再転移して汚す(オフセット現象)という問題がある。

【0003】一方、複写機は、高速化の方向を指向しており、必然的に定着ロールのスピードも速くなり、短時間の加熱で定着できるトナーが要求されている。出来るだけ短時間で定着させるためには熔融時高流動であることが必要である。一般的に定着性を向上させるためには、トナーに用いられる樹脂のガラス転移温度(以下、T_g点という。)を低下させることにより有効だが、そのことにより保存中のトナーがブロッキングするという好ましくない現象がおきる。そのためには、トナーに用いられる樹脂の分子量を小さくすれば良いと考えられて

いるが、分子量低下による樹脂の凝集力が不足し、逆にオフセット現象が発生し易くなり、好ましくない。この為通常、流動性はある程度犠牲になるが、低分子量のものと高分子量のものと混合使用して、高分子量のものが有する凝集力と低分子量のものが有する流動性とのバランスを持たしている。このような例として、例えば、特公昭55-6895号公報、特公昭63-32180号公報、USP4,921,771号等に係る技術が提案されている。しかし、従来10から30枚/分のコピースピードの複写機が主流であったが、近年50から100枚/分の様な高速複写機も多数開発上市されている。このような高速化に対しては、いまだ充分ではなく、機械的な改良等に対応している場合が多々ある。たとえば、熱ロールの表面に布や紙でシリコンオイルを塗布してオフセットを防止している。この場合、トナーのオフセットを防止する点では非常に有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要となり、機械の設備が複雑になるため、機械の補修、管理が複雑になり、コストアップに繋がり、好ましくない。又シリコンオイルなどが熱により蒸発し機内を汚染する場合がある。したがって、上記のシリコンオイルなどの塗布を必要としない方式(オイルレス定着方式)での高速機用トナー(オイルレス定着方式)の開発が望まれている。

【0004】さらには、プリンター性能のアップとともに原稿が非常に美しくかつ、鮮明になり、原稿をできるだけ忠実に再現出来るような複写機の出現も強く要求されるようになってきた。太い薄い線は太く薄く、細い濃い線は細く濃く、非常に細い線も全く同じ太さ同じ形に、原稿を出来るだけ忠実に再現することが必要で、この為には、非常に細い線でも再現できるようトナーの粒径も小さくする必要があり小粒径化トナーが要求されるようになってきた。しかし、折角小粒径化トナーを用いても、定着時熱ロールでトナーが潰されて大きく広がってしまえば、細線が太くなり好ましくない。定着時熱ロールでトナーが潰されて大きく広がらなくするためには、高分子量を出来るだけ多くしトナーに弾性を持たせればよいが、その場合粉碎し難く生産効率が低下し、又粗いトナーが混入しやすいため飛び散った画像となる場合があり問題となる。また、高解像度、高画質、高再現性のトナーにするには一般に5~10μ位に小粒径化するのであろうが、粉碎し易くするため、低分子量を増やすと粉碎時微粉が多量発生し、生産効率が低下し生産コストが大幅に上昇し問題となる。また、粉碎工程は非常に大きなエネルギーが必要のため粉碎性の向上は省エネルギーの面からも重要である。

【0005】一方、オイルレス定着方式用トナーの開発に於けるオフセット防止方法としては架橋ポリマーを用いたトナーも数多く提案されている。例えば特公昭60-36582号公報等には、乳化重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法が開示されている。この場合、

用いられる架橋ポリマーはゲル分を50～99%含有されており、このゲル分を多くすると、耐オフセット性は良くなるが粉砕性は悪化し、他方架橋ポリマー分が少なくなると粉砕性は良くなるが耐オフセット性は悪化し、耐オフセット性と粉砕性の両者を満足することは極めて困難であった。また、この方法では架橋ポリマー製造時に乳化粒子を安定化させるために分散剤や分散助剤を併用させる必要がある。これらの分散剤は吸湿し易いために電気特性、特にチャージ安定性に悪影響を及ぼすので、架橋ポリマー製造後、できるだけこれらを取り除く必要がある。しかし、これらを取り除くには多大な労力が必要であり、また、洗浄水の排水量も多くなりその処理も大変である。又、USP 4, 966, 829号公報には、ゲル成分が0.1～60重量%含みかつテトラヒドロフラン可溶分に於いてメインピークの分子量1,000～25,000、かつサブピークまたはショルダーの分子量3,000～150,000が少なくとも1つ有するビニル系重合体を含有するトナーが良いと開示されている。しかし、これを製造する方法はサスペンション法であり、この場合も乳化重合法と同様、製造時に分散剤や分散助剤を併用させるので、上記乳化重合と全く同じ問題があった。このため、本発明者等は定着性の良いトナー用樹脂として、溶液重合法による樹脂(USP 4, 963, 456号)を開発してきた。

【0006】溶液重合法による樹脂は重合終了後溶剤を除去するが、この時、未反応の残存モノマーや開始剤の分解物等低揮発成分は全て留去できるので、非常に不純物の少ない電気的には安定な均質な物質が得られ、トナー用には最適なものと考えられる。しかしながら、溶液重合法による架橋ポリマー製造は、ワイゼンベルク効果(攪拌棒に樹脂が巻きつく)が発生し製造できなくなるという問題があった。従って、本発明者等は、さらにバルク等でできるだけ高分子化する方法(USP 5, 084, 368号)を開発した。しかし製造できる高分子量のものは限界があり、オフセット性を完全に克服するところまでいってはいなかった。また、特公昭60-38700号公報には、グリシジル基含有単量体を3～40%有する共重合体(A)と架橋性化合物(B)とを加熱混合して製造したトナーバインダーが良いと開示されているが、このトナーにおいてはエポキシ基が多量残っているため長期のテストで逆チャージのトナーが発生し耐久性に問題を生じており、必ずしも満足するようなトナーは開発されていなかった。また、ゲル分が多くなると、トナー作成時の熱混練で溶融粘度が非常に高くなるので、通常よりはるかに高温で熱

混練するがその結果、カーボンブラック、ワックス、荷電調整剤等の添加剤が熱分解しトナー特性が低下するという問題があり、あるいは高いシェアで熱混練する方法もあるが、その場合はバインダー樹脂の分子が切断され耐オフセット性が悪化するという問題があり、それぞれに一長一短があり、複写機の高速化に完全に対応できないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の各種問題に鑑み、本発明は複写機の高速化に対応して画像再現性、定着性、オフセット性、ブロッキング性、粉砕性、帯電性など電子写真用トナーとしてのすべての諸性能に於いてその改良をはかるものである。

【0008】

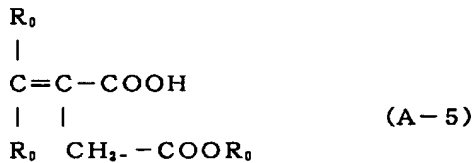
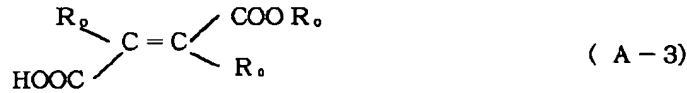
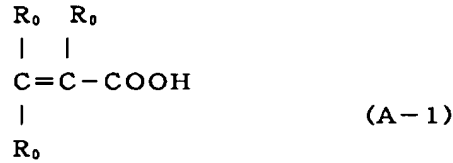
【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの要求を満足すべく鋭意検討した結果、塊状重合後に溶液重合を行う2段階反応にて製造した樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂を用いて特定の比率で架橋させることにより、高速機に対応でき、しかも高解像度、高画質でかつ粉砕性に優れたトナーを得る技術を開発したものである。

【0009】即ち、本発明は

(1) 下記一般式(A-1)〔化3〕で表される不飽和カルボン酸、下記一般式(A-2)〔化3〕、(A-3)〔化3〕、(A-4)〔化3〕または(A-5)〔化3〕で表される不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物及びそれらのモノエステルよりなる群より選ばれた少なくとも1種の1以上のCOOH基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との共重合体を主体としてなるCOOH含有ビニル樹脂(A)と、一般式(B)〔化4〕で表されるグリシジル基を有するビニル単量体と当該他のビニル単量体との共重合体を主体としてなるグリシジル基含有ビニル樹脂(B)とを反応して得られる重合体であって、当該重合体のテトラヒドロフラン(以下GPCという。)可溶分のゲルパーミュエーションクロマトグラフ(以下THFという。)による分子量分布において、分子量が1,000～30,000の領域に第1ピークを少なくとも1つを有し、かつ分子量が150,000～600,000の領域に第2ピークを有し、その総量中に1～30%のゲル分を含み、かつ、そのガラス転移温度が45～75℃であることを特徴とする重合体。

【0010】

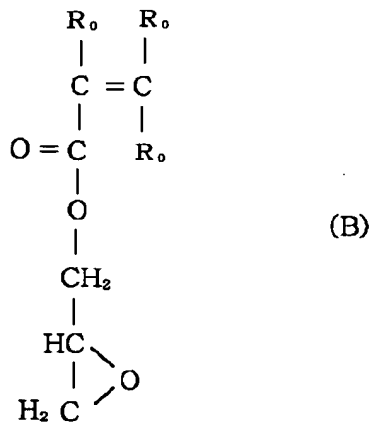
〔化3〕



(式中、 R_0 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0011】

【化4】



(式中、 R_0 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

(2) THF可溶分のGPCによる分子量分布において、第1ピークと第2ピークの間にある極小値を境に、第1ピーク領域面積、第2ピーク領域面積とし、第1ピーク領域面積と第2ピーク領域面積比が60/40～95/5である上記(1)記載の重合体。

(3) 上記のグリシジル基含有ビニル樹脂(B)の重量平均分子量が3,000～40,000で、かつ、当該

グリシジル基含有ビニル樹脂(B)の総量100g中に、0.005～0.1モルのエポキシ基を有する上記(1)記載の重合体。

(4) 上記のCOOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基の含有量が、酸価として1.0～30KOHmg/gであることを特徴とする上記(1)記載の重合体。

(5) 上記のCOOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1モル当たり、グリシジル基として0.01～1.0モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂

(B)を配合してなる上記(1)記載の重合体。

(6) 上記(1)～(5)記載の重合体を結着剤として含み、かつ、総量中に50重量%以上の当該重合体を含む電子写真用トナー。

(7) 上記の結着剤の平均粒径が0.1～1.5mmに粉碎して混合されてなる上記(6)記載の電子写真用トナー。

【0012】本発明に於て使用されるCOOH含有ビニル樹脂(A)の製造に用いられるCOOH含有ビニル単量体としては上記の一般式(A-1)～(A-5)で表される不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸類またはその酸無水物及びそれらのモノエステルよりなる群より選ばれた少なくとも1種の1以上のCOOH基を有するビニル単量体であり、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、ケイヒ酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸プロピル、フマル酸モノオクチル等であり、これらのCOOH含有ビニル単量体から選ばれた一種または2種以上混合して他のビニル単量体と共重合してCOOH含有ビニル樹脂(A)が製造される。

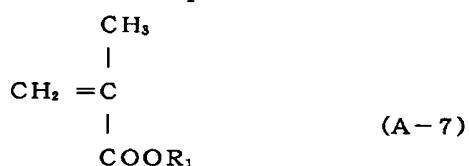
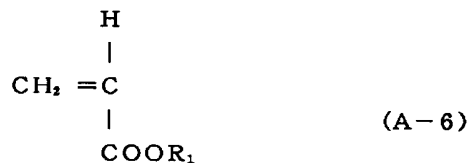
【0013】グリシジル基含有ビニル樹脂(B)は、上記の一般式(B)で表されるグリシジル基を含有するビニル単量体、例えばアクリル酸グリシジル、アクリル酸βメチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジル等のビニル単量体の少なくとも一種と他の単量体との共重合して得られた樹脂である。

【0014】COOH含有ビニル単量体またはグリシジル基を有するビニル単量体と共重合する他のビニル単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸エトキシル、アクリル酸ブトキシル、アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等の下記一般式(A-6)〔化5〕で表わされるアクリル酸エステル類；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等の下記一般式(A-7)〔化5〕で表わされるメタアクリル酸エステル類；ビニルトルエン、α・メチルスチレン、クロルスチレン、スチレン等の下記一般式(A-8)〔化6〕で表わされる芳香族ビニル単量体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等の下記一般式(A-9)〔化7〕で表わされる不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の下記一般式(A-10)〔化8〕で表わされるビニルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換アクリ

ルアミド、N置換メタクリルアミド等の下記一般式(A-11)〔化9〕または(A-12)〔化10〕に表される含窒素ビニル単量体；ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタアクリレート等の下記一般式(A-13)〔化11〕または(A-14)〔化11〕で表わされるジビニル化合物；ブタジエン、クロロプレン、ネオプレン、イソプレン等の下記一般式(A-15)〔化12〕で表わされる共役ジオレフィン系不飽和単量体等であり、これらのビニル単量体の少なくとも1種または2種以上混合して用いられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。

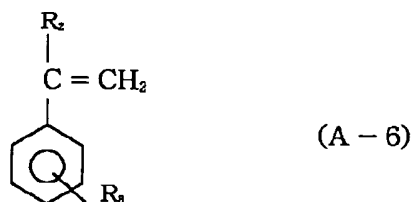
【0015】

〔化5〕



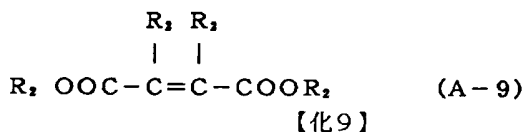
【0016】

〔化6〕



【0017】

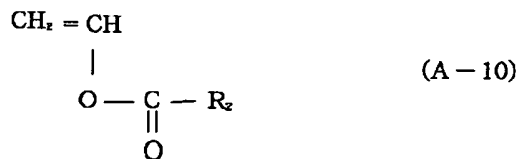
〔化7〕



〔化9〕

【0018】

〔化8〕

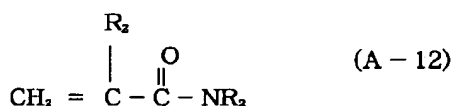


【0019】

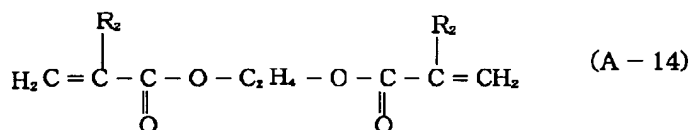
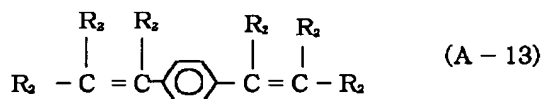


【0020】

〔化10〕



【0021】
【化11】



【0022】
【化12】



(上式中、 R_1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、ベンジル基、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基、ジメチルアミノアルキル基、 R_2 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基またはアルコキシ基、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基又はアルコキシ基を表わし、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

【0023】重合方法としては溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法が採用できるが、本発明のCOOH含有ビニル樹脂(A)の分子量分布を調節するために、上記を原料として直接的に製造することも可能であるが、あらかじめ徳開昭64-15751号公報などの公知の方法により高分子重合体(H)と低分子重合体(L)をそれぞれ単独に重合したものを混合して製造することも可能である。

【0024】本発明の溶液重合では溶剤としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、キュメン等の芳香族炭化水素の中から単独若しくは組み合わせて使用するが、他の溶剤を選んで分子量の調節を行うことも可能である。

【0025】重合開始剤としては通常、ラジカル重合開始剤として使用可能なものはすべて使用することができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカーボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などのアゾ系開始剤、メチルエチルケト

ンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどのスルフォニルパーオキシド類、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエイト、クミルパーオキシネオデカノエイト、tert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエイト、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステル類等が例示できるが、それらは単独でまたは2種以上混合して使用する。その種類、量は反応温度、単量体濃度等により適宜選んで使用でき、通常仕込単量体100重量部当たり0.01～10重量部使用される。

【0026】本発明により得られた重合体は、THF可溶分のGPCによる分子量分布において分子量1,000~30,000の領域に第1ピークを少なくとも1つ有し、好ましくは5,000~25,000の領域に有し、かつ分子量150,000~600,000の領域に第2ピークを有し、好ましくは160,000~400,000の領域に有し、かつTg点が45~75℃である樹脂が好ましい。さらに好ましくは50~60℃である。

【0027】第1ピークが1,000以下ではTg点が45℃以下になりブロッキングを起こし好ましくなく、30,000以上では、流動性が悪くなり定着性が悪化する。また、第2ピークが600,000以上では流動性が悪くなり定着性が悪化する。また、粉碎性が非常に悪くなり特に5~10 μ mにするには多大のエネルギーが必要で生産性が悪く実用性に耐えない。第2ピークが150,000以下では粉碎時、微粉が多量に発生し生産効率が低下する。Tg点が75℃以上になると軟化点が上昇し、定着性が悪化して本目的のトナーが得られない。COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH含有量は、酸価として1.0~30 KOHmg/gが良く、特に、5~20 KOHmg/gが好ましい。酸価がこの範囲を外れると粉碎性に問題が出てくる。特に酸価30 KOHmg/g以上では大部分がゲル化を起こし流動性が悪くなり定着性にも問題が出てくる。

【0028】本発明に於けるグリシジル基含有ビニル樹脂(B)としては重量平均分子量が3,000~40,000で好ましくは12,000~30,000であり、かつ当該グリシジル基含有ビニル樹脂(B)の総量100g中に0.005~0.1モル、好ましくは0.01~0.08モルのエポキシ基を有するグリシジルエステル含有ビニル樹脂である。

【0029】重量平均分子量が3000以下では、架橋しても殆ど増粘せず、オフセット性を改良することはできない。逆に4000以上でも、架橋途中で架橋体の相溶性悪化し樹脂中にその架橋体が分離析出するので増粘せずオフセット性が良くなる。また、エポキシ基含量は0.005~0.1モル以下にあっては殆ど増粘が起こらずオフセット性の改良は出来なく、以上では、架橋体の相溶性が悪化し樹脂中にその架橋体が分離析出するので増粘せずオフセット性が良くなる。

【0030】本発明に於ける重合体はCOOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を加熱溶融することにより架橋反応して得られた重合体であって、該重合体の総量中1~30%のゲル分を含有していることが好ましい。さらに好ましくは5~20%である。ゲル分1%以下では十分な架橋体が生成しておらず耐オフセット性の効果が現れない。また30%以上では大部分がゲル化を起こし流動性が悪化し定着性に問題がでてくる。またCOOH含有ビニル樹脂(A)とグリシ

ジル基含有ビニル樹脂(B)との使用割合は、COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1モルに対してグリシジル基含有ビニル樹脂(B)のグリシジル基が0.01~1.0モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を配合してなる比率が好ましい。さらに好ましくは0.03~0.2モルである。

【0031】本発明の重合体、すなわち、COOH含有ビニル樹脂(A)及びグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を用いて、結着剤として電子写真用トナーにする態様については次に示す方法等をとる。

1. COOH含有ビニル樹脂(A)にグリシジル基含有ビニル樹脂(B)をヘンシルミキサーで混合後、2軸混練機等を用いて150~220℃の温度で溶融混練させ、COOH基とグリシジル基との反応を充分を行わせ、後に着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤を添加してトナーにする方法。

2. COOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて150~220℃の温度で溶融混練させるトナー化工程時に反応させる方法。

3. COOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて110~140℃の温度で溶融混練させ、この溶融混練時には殆ど反応させず、複写機の定着時に熱ロールの温度を150~220℃にして反応させる方法等があり、いずれの方法で行っても良い。

【0032】本発明のトナー用樹脂組成物を用いてトナーを調製する際、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲に於いて、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、ポリアミド、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族石油樹脂、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、脂肪酸アミドワックス、塩ビ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、クロマン-インデン樹脂、メラミン樹脂等を一部添加使用してもよい。また、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の荷電調整剤を適宜選択して使用でき、使用量は通常用いられる0.1~10重量部である。

【0033】本発明電子写真トナー用樹脂組成物は、着色剤、必要に応じて帯電制御剤、離型剤、顔料分散剤と共に、公知の方法でトナーとすることが出来る。着色剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、マグネタイト等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエローG、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、モリブデンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレン、プリリアントオレンジGK、ベンガラ、プリリアントカーミン6

B、フリザリンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ファストバイオレットB、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、酸化チタン、亜鉛華等の公知の有機顔料が挙げられる。その量は通常樹脂100重量部に対して5～250重量部である。

【0034】本発明に於て、トナーを作る方法としては、従来公知のいかなる方法も採用できる。例えば、樹脂、着色剤、荷電調整剤、ワックス等を予めブレミックスした後、2軸混練機で加熱熔融状態で混練し、冷却後微粉碎機を用いて微粉碎し、更に空気式分級器により分級し、通常8～20 μ の範囲の粒子を集めてトナーとする。上記により得られた電子写真用トナー中には本発明の重合体が50重量%以上、好ましくは60重量%を含み、その上限には特に制限はなく、目的に応じて調整され、通常、90～100重量%まで可能である。

【0035】本発明における分子量分布はGPCを用いて求めたものである。なお分子量分布は以下の測定法で算出した。

1)分子量分布測定:

$$N/10\text{KOH滴定量 (ml)} \times F \times 5.61$$

$$\text{酸価 (KOHmg/g)} = \frac{\text{試料 (g)} \times 0.01}{\text{N/10KOH滴定量 (ml)} \times F \times 5.61}$$

【0037】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。尚具体的な説明がない限り、単位は重量部又は重量%である。

〔高分子重合体(H)の製造例〕

製造例H-1

窒素置換したフラスコに単量体としてスチレン75部とアクリル酸n-ブチル23.5部を仕込み、オイルバスにより加熱し、内温を120℃に保ち、塊状重合により6時間重合させた。塊状重合の重合率は40%であった。塊状重合について、キシレン50部とメタアクリル酸1.5部を加え、1.1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)3.3.5トリメチルシクロヘキサン0.34部とキシレン60部溶液を内温110℃に保ちながら9時間かけて連続滴下し、その後、2時間反応を継続して重合後、内温130℃に保ちながらジ-tert-ブチルパーオキシ0.2部を添加し2時間反応後、さらにジ-tert-ブチルパーオキシ0.5部を添加し2時間反応させ後にキシレン123.33部で希釈して重合を終了した。

【0038】製造例H-2

製造例H-1に於てスチレン68部、アクリル酸n-ブチル30.5部に変えた以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0039】製造例H-3

製造例H-1に於てスチレン84部、アクリル酸n-ブ

G.P.C.装置: JASCO TWINKLE HPLC (日本分光(株)製)

DETECTOR : SHODEX RI-SE-31 (昭和電工(株)製)

COLUMN : SHODEX GPCA-80M $\times 2$ + KF-802 $\times 1$ (昭和電工(株)製)

溶媒 : テトラヒドロフラン(THF)

流速 : 1.2ML/MIN

試料 : 0.25% THF溶液

本発明のゲル分は、樹脂5部を酢酸エチル95部に十分に溶解させた時の樹脂全量にたいする酢酸エチル不溶分を算出したものである。

2)酸価

キシレン: n-ブタノール=1:1の混合溶媒に精秤した試料を溶解し、予め標定されたN/10水酸化カリウムのアルコール(特級水酸化カリウム7gにイオン交換水5g添加し、1級エチルアルコールで11とし、N/10塩酸と1%フェノールフタレイン溶液にて力価=Fを標定したもので)で滴定し、その中和量から次式に従って算出した。

【0036】

試料(g) $\times 0.01$

チル14.5部に変え塊状重合により6時間重合させた。塊状重合の重合率は40%であった。塊状重合について、キシレン50部とメタアクリル酸1.5部を加え、ジ-tert-ブチルパーオキシ0.2部とキシレン50部溶液を内温130℃に保ちながら8時間かけて連続滴下した以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0040】製造例H-4

製造例H-1に於て塊状重合時、内温を112℃に保ち、6時間重合させた以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0041】製造例H-5

製造例H-1に於てスチレン66部とアクリル酸n-ブチル32.5部にした以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0042】製造例H-6

製造例H-1に於てスチレン86.5部とアクリル酸n-ブチル12部にした以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0043】〔低分子重合体(L)の製造例〕

製造例L-1

窒素置換したフラスコにキシレン100部を仕込み、オイルバスにより加熱し還流下(内温138℃)においてスチレン82部とアクリル酸n-ブチル17部とメタアクリル酸1部とtert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート3部溶液を5時間かけて連続滴下し、その後、

1時間反応を継続して重合後、内温を98℃に保ち、 α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3部を添加し1時間反応後、さらに α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.5部を添加し2時間反応させて重合を終了した。

【0044】製造例L-2

製造例L-1においてビニル単量体として、スチレン76部とアクリル酸 n -ブチル23部とメタアクリル酸1部と α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート3.0部溶液を5時間かけて連続滴下した以外は全く製造例L-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0045】製造例L-3

製造例L-1においてビニル単量体として、スチレン95.5部とアクリル酸 n -ブチル3.5部とメタアクリル酸1部と α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート3.0部溶液を5時間かけて連続滴下した以外は全く製造例L-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0046】製造例L-4

製造例L-1において α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートを26部にかえた以外は全く製造例L-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0047】製造例L-5

製造例L-1において α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートを2部にかえた以外は全く製造例L-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0048】製造例L-6

製造例L-1に於てスチレン73部とアクリル酸 n -ブチル26部にした以外は全く製造例L-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0049】製造例L-7

製造例L-1に於てスチレン98部とアクリル酸 n -ブチル1部にした以外は全く製造例L-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0050】製造例L-8

製造例L-1に於てキシレン40部を仕込み α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.5部にした以外は全く製造例L-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。上記のH-1～H-6、及びL-1～L-8の製造例を表1にまとめた。

【0051】[COOH含有ビニル樹脂(A)の製造例]

製造例D-1

製造例H-1で得られたビニル樹脂30部と製造例L-1で得られたビニル樹脂70部を混合し、これを190℃10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤を除去した。得られた樹脂のT_gは57℃であった。

【0052】製造例D-2

製造例D-1に於て、製造例H-2で得られたビニル樹脂30部と製造例L-2で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂

脂が得られた。

【0053】製造例D-3

製造例D-1に於て、製造例H-3で得られたビニル樹脂30部と製造例L-3で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0054】製造例D-4

製造例D-1に於て、製造例H-1で得られたビニル樹脂30部と製造例L-4で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例3と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0055】製造例D-5

製造例D-1に於て、製造例H-1で得られたビニル樹脂30部と製造例L-5で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた

製造例D-6

製造例D-1に於て、製造例H-4で得られたビニル樹脂30部と製造例L-1で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0056】製造例D-7

製造例D-1に於て、製造例H-1で得られたビニル樹脂10部と製造例L-1で得られたビニル樹脂90部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0057】製造例D-8

製造例D-1に於て製造例H-5で得られたビニル樹脂30部と製造例H-6で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0058】製造例D-9

製造例D-1に於て製造例H-6で得られたビニル樹脂30部と製造例L-7で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0059】製造例D-10

製造例D-1に於て、製造例H-1で得られたビニル樹脂60部と製造例L-1で得られたビニル樹脂40部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0060】製造例D-11

製造例D-1に於て製造例H-1で得られたビニル樹脂50部と製造例L-1で得られたビニル樹脂50部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0061】製造例D-12

製造例D-1に於て製造例H-1で得られたビニル樹脂30部と製造例L-7で得られたビニル樹脂70部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂

が得られた。

【0062】製造例D-13

製造例D-1に於て製造例H-1で得られたビニル樹脂5部と製造例L-1で得られたビニル樹脂95部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0063】〔グリシジル基含有ビニル樹脂(B)の製造例〕

製造例G-1

窒素置換したフラスコにキシレン40部を仕込み、オイルバスにより加熱し還流下(内温138℃)においてスチレン68部とアクリル酸n-ブチル27部とグリシジルメタクリレート5部とジ-tert-ブチルパーオキシド4部溶液を5時間かけて連続滴下し、その後、1時間反応を継続して重合後、内温を130℃に保ち、ジ-tert-ブチルパーオキシド0.5部を添加し2時間反応させて重合を終了した。

【0064】製造例G-2

製造例G-1で得られたビニル樹脂を190℃10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤を除去した。得られたものの物性値を表-2に示した。

【0065】実施例1

製造例D-1で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部をヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池貝鉄工製)にて200℃で混練反応させた。得られた樹脂を冷却、粉碎機(パワーミル型P-3 三英製作所製、3mmスクリーン使用)で粉碎後、カーボンブラックMA100(三菱化成製)8部、ポリプロピレンワックス(ビスコール550P)5部、荷電調整剤としてアイゼンスピロンブラックTRH1部を添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池貝鉄工製)にて170℃で混練させた。ついで冷却、粉碎、分級して約7ミクロンのトナーを得た。このトナー3部とキャリヤ97部とを混合して現像剤とし、市販の高速複写を改造して、画像を書かせてトナーバインダーとして評価し結果を表-2に示す。又得られた樹脂のTHF可溶分のGPCチャートを図-1に示す。

【0066】実施例2

製造例D-1で得られたビニル樹脂98.5部、製造例G-2で得られたビニル樹脂1.5部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0067】実施例3

製造例D-2で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0068】実施例4

製造例D-3で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0069】実施例5

製造例D-4で得られたビニル樹脂90部、製造例G-2で得られたビニル樹脂10部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0070】実施例6

製造例D-5で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0071】実施例7

製造例D-6で得られたビニル樹脂97部、製造例G-2で得られたビニル樹脂3部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0072】実施例8

製造例D-7で得られたビニル樹脂88部、製造例G-2で得られたビニル樹脂12部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0073】実施例9

製造例D-11で得られたビニル樹脂96部、製造例G-2で得られたビニル樹脂4部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0074】実施例10

製造例D-1で得られたビニル樹脂91部、製造例G-2で得られたビニル樹脂9部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

比較例1

製造例D-1で得られたビニル樹脂を用いてグリシジル基含有ビニル樹脂(B)グリシジル化合物を用いない他は実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0075】比較例2

製造例D-1で得られたビニル樹脂86部、製造例G-2で得られたビニル樹脂14部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0076】比較例3

製造例D-8で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0077】比較例4

製造例D-9で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0078】比較例5

製造例D-10で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0079】比較例6

製造例D-12で得られたビニル樹脂95.5部、製造例G-2で得られたビニル樹脂4.5部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0080】比較例7

実施例1に於て粉碎機のスクリーンを6mmに替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0081】比較例8

製造例D-13で得られたビニル樹脂86部、製造例G-2で得られたビニル樹脂14部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0082】<トナーの評価方法>

1)画像再現性;紙に定着される前の線幅100 μ mの線をコピーし、マイクロ스코プにより紙に定着される前の線幅と定着後の線幅を5点測定し平均値を出し比較した。

【0083】

◎;定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりが5 μ mよりも小さい

○;定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりが5 μ m以上10 μ m以下

△;定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりが10 μ m以上15 μ m以下

×;定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりが15 μ mよりも大きい

2)定着性;市販の高速複写機(72枚/分のコピースピード)でコピーし、このコピーしたベタ黒部分と白地の間を消しゴム(トンボ鉛筆社製プラスチック消しゴム"MONO")により、一定の力で100回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定し、トナーの残存比率を濃度比で表した。

【0084】

◎;90%以上

○;85%以上90%より小さい

△;80%以上85%より小さい

×;80%より小さい

3)オフセット性;コピーした場合の市販のオフセット発生する温度をそのまま表示した。

【0085】

◎;230℃以上

○;210℃以上230℃より小さい

△;190℃以上210℃より小さい

×;190℃より小さい

4)ブロッキング性

重合トナーを温度50℃、相対湿度50%の環境下に1週間放置した後の粉体凝集の程度を目視にて以下の様に測定した。

【0086】

◎;全く凝集していない

○;わずかに凝集しているが、容器を軽く振るとほぐれる

△;容器を振ってもほぐれない凝集物がある

×;完全に団塊化している

5)粉碎性;トナー製造時、2軸混練後冷却したものを一部採取して粉碎し、16メッシュアンダー28メッシュオンの粒度に揃えてジェットミルにて粉碎した。コールタカウンタにて粒度分布を測定、5~10 μ の粒度の割合を求める。

【0087】

◎;85%以上

○;70%以上~85%より小さい

△;50%以上~70%より小さい

×;50%より小さい

6)帯電性

トナー1gとパウダーテック社製キャリア鉄粉(F95-100)49gをターブラーシェイカーミキサーで1分および60分混合攪拌させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定装置により摩擦帯電量を測定し、混合攪拌1分および60分での帯電量(それぞれQ1およびQ60と表現する)比を執り評価した。

$T = (Q60 / Q1)$

○; $T \leq 2$

△; $2 < T \leq 3.5$

×; $3.5 < T$

【0088】

【表1】

表1
高分子重合体(H)の製造表

高分子重合体NO.		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
塊状重合	樹脂の組成						
	(重量%)						
	スチレン	75	68	84	75	66	86.5
	アクリル酸n-ブチル	23.5	30.5	14.5	23.5	32.5	12
希釈	内温(℃)	120	120	120	112	120	120
	重合時間(h)	6	6	6	6	6	6
	樹脂の組成						
	(重量%)						
溶液重合	キシレン	50	50	50	50	50	50
	メタアクリル酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	重合開始剤	0.34	0.34	0.2	0.34	0.34	0.34
	内温(℃)	110	110	130	110	110	110
物性	落下時間(h)	9	9	8	9	9	9
	T _g (℃)	57.3	47.2	73.6	57.2	43.8	77.3
	ピーク分子量	183000	162000	168000	550000	175000	217000

低分子重合体(L)の製造表

低分子重合体NO.		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8
溶液重合	樹脂の組成								
	(重量%)								
	キシレン	100	100	100	100	100	100	100	40
	スチレン	82	76	95.5	82	82	73	88	82
	アクリル酸n-ブチル	17	23	3.5	17	17	26	1	17
	メタアクリル酸	1	1	1	1	1	1	1	1
	重合開始剤	3	3	3	26	2	3	3	0.5
物性	内温(℃)	138	138	138	138	138	138	138	138
	落下時間(h)	5	5	5	5	5	5	5	5
	T _g (℃)	56.8	48.7	73.1	57	61.2	43.5	76.7	58.8
	ピーク分子量	10000	10000	10000	2000	28000	10000	10000	50000

【0089】

【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
COOH含有 ビニル樹脂 (A)	高分子重合体 (O)	製造例1	製造例1	製造例2	製造例3	製造例1	製造例1	製造例4	製造例1	製造例1
	低分子重合体 (L)	製造例1	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例1	製造例1	製造例1
	(O) / (L) 比	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	50/50	30/70
	COOH含有ビニル樹脂 (A)	製造例1	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例1
	T _g (℃)	57	57	47	73.2	57.3	60	67.3	56.8	57
	粘度 (0.1% η)	7.48	7.48	7.48	7.48	7.48	7.48	7.48	6.83	7.48
	ガラス転移 含有ビニル 樹脂 (B)	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2
(A) + (B) の重合体	T _g (℃)	44	44	44	44	44	44	44	44	44
	ガラス転移 (E ₀ /100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
	(A) / (B) 重量比	94/6	58.5/41.5	94/6	94/6	80/20	94/6	97/3	88/12	96/4
	T _g (℃)	56.7	56.1	47.5	72.8	57.6	59.6	69.3	56.7	56.9
	第1PEAK分子量 (T _g 可解分)	80000	10000	10000	10000	8000	28000	10000	10000	10000
	第2PEAK分子量 (T _g 不可解分)	190000	190000	168000	170000	190000	190000	580000	190000	190000
	分子量分布係数 (第1ピーク領域/第2ピーク領域)	82/18	82/18	82.5/17.5	83.2/16.8	81.8/18.2	84/16	81.5/18.5	89/11	84/16
物性	ゲル分(%)	15.9	1.6	10.1	17.2	11.8	18.4	9.8	6.2	13.9
	平均粒径 (nm)	0.75	0.75	0.74	0.78	0.75	0.76	0.74	0.75	0.76
	耐衝撃性	◎ 4	△ 14	○ 8	◎ 4	○ 9	◎ 3	◎ 3	△ 11	◎ 3
	定着性(%)	◎ 97	◎ 95	◎ 93	△ 91	◎ 95	○ 88	△ 88	◎ 96	△ 82
	耐水性	◎ 230	△ 195	○ 220	◎ 230	△ 235	◎ 230	◎ 230	△ 230	◎ 235
	耐油性	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐熱性	◎ 91	◎ 90	◎ 90	◎ 91	△ 88	△ 88	◎ 82	△ 88	△ 87
	耐電性	○ 1.7	○ 1.8	○ 1.8	○ 1.7	○ 1.8	○ 1.5	○ 1.8	○ 1.7	○ 1.8

【0090】

【表3】

表2 (つづき)

1000含有 ビニル単位 (A)	製造例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	高分子重合体 (B)	製造例B-1	製造例B-1	製造例B-5	製造例B-6	製造例B-1	製造例B-1	製造例B-1	製造例B-1
	高分子重合体 (C)	製造例C-1	製造例C-1	製造例C-6	製造例C-7	製造例C-1	製造例C-8	製造例C-1	製造例C-1
	(B) / (C) 比	30/70	30/70	30/70	30/70	60/40	30/70	30/70	5/95
グリシジル 基含有ビニ ル単位 (B)	1000含有ビニル単位 (A)	製造例D-1	製造例D-1	製造例D-8	製造例D-9	製造例D-10	製造例D-11	製造例D-1	製造例D-13
	T _g (°C)	57	57	43.7	77	57	59.1	57	56.2
	粘度 (K _{sp} /d)	7.48	7.48	7.48	7.48	8.45	7.48	7.48	8.66
	製造例	製造例G-2	製造例G-2	製造例G-2	製造例G-2	製造例G-2	製造例G-2	製造例G-2	製造例G-2
(A)+(B) の重合体	T _g (°C)	44	44	44	44	44	44	44	44
	0.5秒値 (g/100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
	(A) / (B) 重量比	100/0	86/14	94/6	94/6	94/6	95.5/4.5	94/6	95/14
	T _g (°C)	57.2	58	44.1	76.3	59.2	59.3	59.1	55.8
	第1PEAK分子量 (THF可溶分)	10000	10000	10000	10000	10000	50000	10000	10000
	第2PEAK分子量 (THF可溶分)	190000	190000	180000	220000	190000	190000	190000	190000
	分子量分布面積比 (第1ピーク領域/第2ピーク領域)	82/18	82/18	82.4/17.6	81.6/18.4	58/42	83.5/16.5	82/18	97/3
	ゲル分 (%)	0	35	11.2	18.8	17.5	15.1	15.3	5.7
	平均粒径 (nm)	0.75	0.73	0.75	0.74	0.75	0.77	1.8	0.76
	平均粒径 (nm)	0.75	0.73	0.75	0.74	0.75	0.77	1.8	0.76
特・特性	耐熱性	× 20	◎ 2	◎ 9	◎ 4	◎ 3	◎ 3	◎ 4	× 18
	安定性 (%)	◎ 93	× 68	◎ 85	× 68	× 70	× 71	◎ 89	△ 83
	耐水性	× 180	◎ 250	◎ 215	◎ 230	◎ 240	◎ 240	◎ 230	× 185
	耐油性	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	耐酸性	◎ 90	◎ 91	◎ 91	◎ 89	× 45	× 48	◎ 90	△ 84
	耐塩性	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.6	× 3.8	◎ 1.7

【0091】

【発明の効果】表-2に示した如く、本発明の方法により、高速機によく対応出来、しかも高解像度で且つ画質に優れており、粉碎性も良好で、実用上優れた性能を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 GPCによるTHF可溶分の分子量分布を表

わす。

【符号の説明】

[a] 分子量が1,000~30,000の領域にある第一ピーク領域の面積を表わす。

[b] 分子量が150,000~600,000の領域にある第二ピーク領域の面積を表わす。

【図1】

